

Хромато-масс-спектрометрическое определение примесного состава германа высокой чистоты, обогащенного изотопом ^{74}Ge

**В.А. Крылов¹, А.Ю. Созин^{2*}, А.Д. Буланов^{1,2}, О.Ю. Чернова²,
Т.Г. Сорочкина², Л.Б. Нуштаева²**

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, 603950, Российская Федерация, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

²Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых Российской академии наук, 603950, Российская Федерация, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

*Адрес для переписки: Созин Андрей Юрьевич, E-mail: Sozin@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 27 февраля 2017 г., после доработки – 9 марта 2017 г.

Методом хромато-масс-спектрометрии впервые проведено определение примесей в германе высокой чистоты, обогащенном изотопом ^{74}Ge . Для разделения примесей постоянных газов, углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_4$, дигермана использовали капиллярную адсорбционную колонку GS-GasPro 60 м × 0.32 мм с модифицированным силикагелем. Для разделения примесей с более высокими молекулярными массами и температурами кипения использовали колонку 25 м × 0.26 мм, $d_f = 0.25$ мкм с сорбентом политриметилсилилпропином. Идентификацию примесей проводили сравнением их экспериментальных масс-спектров с данными базы NIST. В случае отсутствия в этой базе данных масс-спектров определяемых примесей или низких коэффициентов их подобия с экспериментальными, идентификацию примесей проводили восстановлением их состава по фрагментным ионам, а также с использованием масс-спектров и времен удерживания примесей, опубликованных в литературе. Идентифицированы примеси постоянных газов, диоксида углерода, пропена, углеводородов $\text{C}_6\text{--C}_7$, ароматических углеводородов, гомологов германа, хлоргермана, сероуглерода, 2-хлорпропана. Примеси сероуглерода и 2-хлорпропана идентифицированы впервые. Установлено, что примеси гомологов германа и хлоргерман обогащены изотопом ^{74}Ge . Показано, что примеси бензола, 2-хлорпропана и сероуглерода имеют измененный изотопный состав $^{12}\text{C}_6\text{H}_6$, $^{12}\text{C}_3\text{H}_7^{35}\text{Cl}$ и $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S}$ и являются молекулярными изобарами к $^{74}\text{GeH}_4$. Количественное определение примесей проводили в режиме селективного ионного детектирования по массовым числам, имеющим максимальное соотношение сигнал/шум. Определение концентраций примесей проводили методом абсолютной градуировки по площадям пиков. Концентрации примесей, для которых отсутствовали образцы сравнения, определяли с использованием зависимости коэффициентов чувствительности их детектирования от величины полных сечений ионизации. Пределы обнаружения примесей составили $1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-8}$ % об. Правильность анализа подтверждали методом варьирования величины пробы.

Ключевые слова: изотопно-обогащенный герман, примеси, капиллярная колонка, идентификация, хромато-масс-спектрометрия.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2017, vol. 21, no. 1, pp. 25-32

DOI: 10.15826/analitika.2017.21.1.007

Determination of impurity composition of high-purity germane enriched with ^{74}Ge isotope using gas chromatography-mass spectrometry method

**V.A. Krylov¹, A.Yu. Sozin^{2*}, A.D. Bulanov^{1,2}, O.Yu. Chernova²,
T.G. Sorochkina², L.B. Nushtaeva²**

¹N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, chemical faculty, Russian Federation, 603950, Nizhny Novgorod, Gagarin pr., 23

²G.G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation, 603950, Nizhny Novgorod, Tropinina Str., 49

*Corresponding author: Andrei Yu. Sozin, E-mail: Sozin@ihps.nnov.ru

Submitted 27 February 2017, received in revised form 09 March 2017

The method of gas chromatography-mass spectrometry was used for the first time for the determination of impurities in high-purity germane enriched with ^{74}Ge isotope. In order to separate the impurities of permanent gases, C_1 – C_4 hydrocarbons and digermane the capillary adsorption column GS-GasPro $\times 0.32$ m 60 mm with modified silicagel was used. For the separation of impurities with higher molecular weights and boiling points the column of 25 mm $\times 0.26$ m, $d_f = 0.25$ m with polytrimethylsilylpropyne sorbent was used. The identification of impurities was performed by comparing their experimental mass spectra with NIST database. In the absence of data in the database for the mass spectra of identified impurities or if the similarity of coefficients compared to the experimental ones were low, the identification of impurities was performed by the recovery composition of the fragment ions as well as using the mass spectra and retention times of impurities in the published literature. The identified impurities included permanent gases, carbon dioxide, propene, C_6 – C_7 hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, homologs of germane, chlorogermane, carbon disulfide, and 2-chloropropane. The carbon disulfide, and 2-chloropropane impurities were identified for the first time. It was found that the impurities of homologs of germane and chlorogermane are isotopically enriched with ^{74}Ge . It was shown that the impurities of benzene, carbon disulfide and 2-chloropropane had displaced isotopic composition of $^{12}\text{C}_6\text{H}_6$, $^{12}\text{C}_3\text{H}_7^{35}\text{Cl}$ and $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S}$ and are molecular isobars of $^{74}\text{GeH}_4$. The quantitative determination of impurities was carried out in a selective ion detection mode for mass numbers having the maximum signal/noise ratio. The determination of impurity concentrations were conducted by the absolute calibration of peak areas. The concentrations of impurities, for which no reference samples were found, were determined using the sensitivity coefficients dependent on the value of their detection from the total ionization cross sections. Limits of detection of impurities were $1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-8}$ % vol. The correctness of the analysis was confirmed by varying the value of the sample method.

Keywords: isotopically enriched germane, impurities, capillary column, identification, gas chromatography-mass spectrometry

Введение

В настоящее время проявляется повышенный научный интерес к получению и исследованию свойств моноизотопных веществ, в том числе изотопов германия. В работах [1–3] отмечается, что изотопы германия обладают рядом уникальных свойств. Так, например, в работе [4] сообщается о повышении теплопроводности изотопно-обогащенного германия в 8.5 раз по сравнению с германием природного изотопного состава. Изотопно-обогащенный германий является перспективным материалом для повышения быстродействия вычислительной техники, для детекторов двойного бета-распада ядер [1, 5]. Его получают термическим разложением изотопно-обогащенного германа [3, 6]. Наиболее вероятным источником примесей в таком германии является их переход из исходного германа. Кроме того, каждый моноизотопный моногерман представляет собой индивидуальное вещество, а примесный состав является его фундаментальной характеристикой. Информация о примесном составе каждого моногермана дает новые сведения об эффективности и особенностях центрифугирования, как метода глубокой очистки веществ. Поэтому исследование примесного состава изотопно-обогащенных моногерманов является актуальной задачей.

Перспективным методом надежной идентификации примесей в германе и их высокочувствительного определения является хромато-масс-спектрометрия. Ранее с помощью данного метода в германе природного изотопного состава и обогащенном изотопом ^{76}Ge были определены примеси постоянных газов, предельных, непредельных, галогенсодержащих, ароматических углеводородов C_1 – C_9 , гомологов, алкилпроизводных германа, хлоргермана [7–13]. Данные по примесному составу германа, обогащенного другими изотопами, не найдены.

Целью данной работы являлось исследование примесного состава высокочистого изотопно-обогащенного германа $^{74}\text{GeH}_4$ методом хромато-масс-спектрометрии.

Экспериментальная часть

В работе исследовали примесный состав германа $^{74}\text{GeH}_4$ (^{70}Ge – < 0.0001, ^{72}Ge – 0.0010, ^{73}Ge – 0.0605, ^{74}Ge – 99.9355, ^{76}Ge – 0.0029 %) [14]. Исходный герман с естественным изотопным составом был получен по реакции восстановления тетрахлорида германия боргидридом натрия [15].

Исследовали примесный состав германа после центрифужного обогащения (“исходный”), очищенный методом низкотемпературной ректификации (“ректификат”) и фракции, содержащие сконцентрированные при очистке примеси (“концентрат”). Отбор проб на анализ осуществляли из газовой фазы из специально предназначенных для хранения германа баллонов.

Анализ образцов выполняли с помощью установки, собранной на базе хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/5973N с квадрупольным масс-анализатором. Установка включала аналитический прибор и вакуумную систему пробоотбора, выполненную из нержавеющей стали. Дозирование пробы в хроматографическую колонку осуществляли автоматическим двухпозиционным краном-дозатором Valco EH2C6WEZPH-CER5 [16].

Для разделения примесей постоянных газов, углеводородов C_1 – C_4 , дигермана использовали капиллярную адсорбционную PLOT колонку GS-GasPro 60 м $\times 0.32$ мм производства Agilent Technologies с модифицированным силикагелем. Для разделения примесей с более высокими молекулярными массами и температурами кипения использовали WCOT колонку 25 м $\times 0.26$ мм, $d_f = 0.25$ мкм с сорбентом политриметилсилилпропином (ПТМСП) [7, 11, 12],

полученную в институте нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук.

При использовании колонки GS-GasPro начальная температура анализа была 30 °C (8 минут), затем её повышали со скоростью 10 °C/мин до 100 °C. При использовании колонки с ПТМСП начальная температура анализа была 30 °C (8 минут), затем её повышали со скоростью 10 °C/мин до 130 °C и выдерживали до окончания анализа. Во время выхода основного компонента с максимальной концентрацией отключали напряжение на ионном источнике для исключения перегорания катода. При использовании колонки GS-GasPro время выключения составляло 4.6–5.9 минут. При исполь-

зовании колонки с ПТМСП напряжение включали через 2 минуты после начала анализа.

Идентификацию примесей проводили сравнением их масс-спектров с библиотечными базами данных NIST, с масс-спектрами германийсодержащих веществ и временами хроматографического удерживания, приведенными в работах [7, 11, 12, 17, 18].

Количественное определение примесей проводили в режиме селективного ионного детектирования (SIM) по массовым числам, приведенным в табл. 1 и имеющим максимальное соотношение сигнал/шум. Определение концентраций примесей постоянных газов, диоксида углерода, углеводородов, гидридов фосфора, мышьяка и серы проводили методом абсолютной градуировки по площа-

Таблица 1

Концентрации примесей в $^{74}\text{GeH}_4$, регистрируемые массовые числа их ионов (m/z) в режиме SIM и пределы обнаружения (C_{\min})

Table 1

Concentrations of impurities in $^{74}\text{GeH}_4$, recorded mass numbers of ions (m/z) in the SIM mode, and the detection limits (C_{\min})

Примесь	m/z	Концентрация, об. %			
		“исходный” до очистки	“ректификат”	“концентрат” примесей	C_{\min}
N_2	28	$(4.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	$(8.1 \pm 0.8) \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$
O_2	32	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$(5.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Ar	40	$(3.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	$(9.6 \pm 0.9) \cdot 10^{-5}$	$(3.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-6}$
CO_2	44	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
PH_3	34	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
H_2S	34	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
AsH_3	78	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
CH_4	15	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
C_2H_4	27	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
C_3H_6	41	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
C_3H_8	29	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	43	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	43	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	43	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
$\text{C}_6\text{H}_{14}^+$ 2-метилпентан	43	$(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$(2.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$
$\text{C}_6\text{H}_{14}^+$ 3-метилпентан	57	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	$<8 \cdot 10^{-7}$	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-7}$
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	57	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$
$\text{C}_7\text{H}_{16}^+$ 2-метилгексан	43	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$(2.1 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$
$\text{C}_7\text{H}_{16}^+$ 3-метилгексан	43	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-7}$	$(9 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	43	$(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$(9 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	78	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$(8.2 \pm 0.8) \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$
C_6H_6	91	$(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-8}$	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-8}$
GeH_3Cl^+	109	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	$(1.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Ge_2H_6^+	150	$(1.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-7}$
Ge_3H_8^+	152	$(1.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-6}$	$(2.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	$(1.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-7}$
CS_2^+	78	$(1.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-7}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-7}$
$2\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}^+$	43	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$<9 \cdot 10^{-7}$	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-7}$

Примечание: * – рассчитаны через полные сечения ионизации [18-21].

дям пиков. Описание и процедура приготовления используемых градуировочных смесей приведены в работах [11, 12].

Концентрации примесей, для которых отсутствовали образцы сравнения (2-метилпентан, 3-метилпентан, 2-метилгексан, 3-метилгексан, 2-хлорпропан, сероуглерод, соединения германия), определяли с использованием зависимости коэффициентов чувствительности их детектирования от величины полных сечений ионизации [19-22]. Пределы обнаружения примесей оценивали по 3S-критерию [11].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена хроматограмма по полному ионному току концентрата примесей в моногермане, полученная на колонке с политриметилсилилпропином. Из хроматограммы видно, что достигнуто удовлетворительное разделение примесных компонентов. Примеси, соответствующие пикам 6–9 и 11–13, идентифицированы по базе данных NIST. Они являются углеводородами C_6 – C_7 . Коэффициенты подобия их масс-спектров составили 0.90–0.98.

Примеси 1, 3 и 10 не удалось идентифицировать по данным базы NIST. Их масс-спектры имели коэффициенты подобия с масс-спектрами этой базы, не превышающие 0.36. Экспериментальные масс-спектры этих веществ приведены на рис. 2-4. Как можно видеть из данных рисунков, в них есть кластеры из 4 пиков с $m/z = 74$ –77, соответствующие ионам $^{74}\text{Ge}^+$, $^{74}\text{GeH}^+$, $^{74}\text{GeH}_2^+$ и $^{74}\text{GeH}_3^+$. Это указывает на возможную принадлежность их к германийсодержащим примесям.

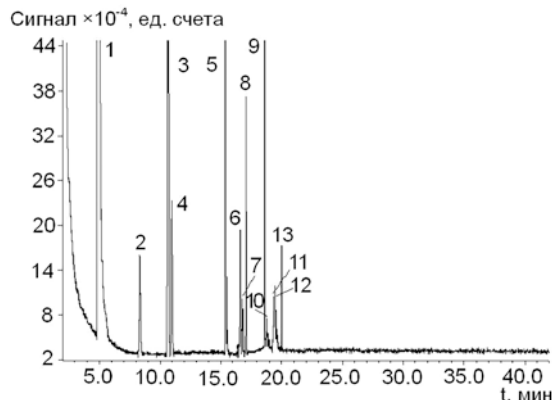


Рис. 1. Хроматограмма $^{74}\text{GeH}_4$. Колонка с сорбентом политриметилсилилпропином. 1 – GeH_3Cl , 2 – CS_2 , 3 – Ge_2H_6 , 4 – $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, 5 – C_6H_6 , 6 – C_6H_{14} (2-метилпентан), 7 – C_6H_{14} (3-метилпентан), 8 – $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, 9 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$, 10 – Ge_3H_8 , 11 – C_7H_{16} (2-метилгексан), 12 – C_7H_{16} (3-метилгексан), 13 – $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$

Fig. 1. Chromatogram of $^{74}\text{GeH}_4$. The column with polytrimethylsilylpropyne sorbent. 1 – GeH_3Cl , 2 – CS_2 , 3 – Ge_2H_6 , 4 – $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, 5 – C_6H_6 , 6 – C_6H_{14} (2-methylpentane), 7 – C_6H_{14} (3-methylpentane), 8 – $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, 9 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$, 10 – Ge_3H_8 , 11 – C_7H_{16} (2-methylhexane), 12 – C_7H_{16} (3-methylhexane), 13 – $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$

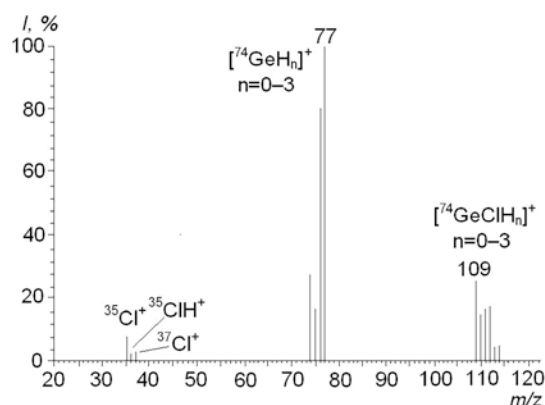


Рис. 2. Масс-спектр $^{74}\text{GeH}_3\text{Cl}$

Fig. 2. Mass spectra of $^{74}\text{GeH}_3\text{Cl}$

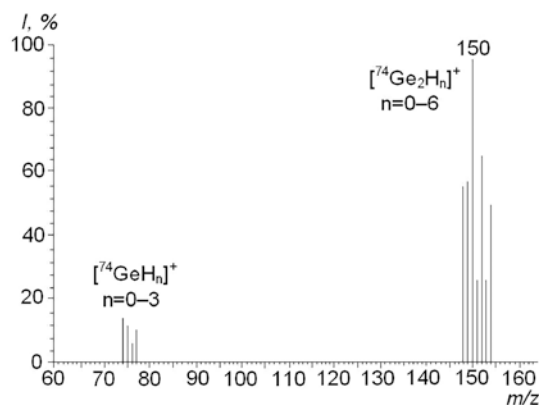


Рис. 3. Масс-спектр $^{74}\text{Ge}_2\text{H}_6$

Fig. 3. Mass spectra of $^{74}\text{Ge}_2\text{H}_6$

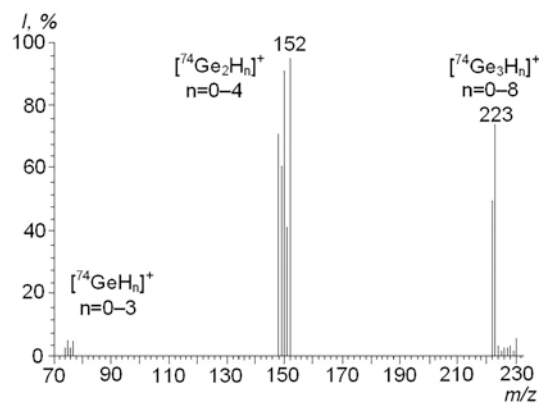


Рис. 4. Масс-спектр $^{74}\text{Ge}_3\text{H}_8$

Fig. 4. Mass spectra of $^{74}\text{Ge}_3\text{H}_8$

Масс-спектр примеси 1 (рис. 2) содержит пики с m/z 35 и 37. Соотношение их интенсивностей составляет 3 : 1, что характерно для естественной распространенности изотопов хлора ^{35}Cl и ^{37}Cl . Таким образом, эта примесь помимо атома германия содержит в своем составе атом хлора и может являться хлоргерманом.

В масс-спектрах примесей 3 и 10 (рис. 3 и 4) содержатся пики с $m/z = 148$ –154 и 222–230, в 2 и 3 раза превышающие $m/z = 74$ –77. Это указывает на то, что данные вещества могут представлять со-

бой гомологи германа – Ge_2H_6 и Ge_3H_8 . Данные по параметрам удерживания в работах [7, 11, 12] подтвердили, что примеси 1, 3 и 10 являются хлоргерманом, дигерманом и тригерманом. По сравнению с масс-спектрами, приведенными в этих работах и базе данных NIST, характерной их особенностью является меньшее число пиков. Из рис. 2-4 также видно, что пики масс-спектров образованы ионами, включающими в свой состав изотоп ^{74}Ge . Пики ионов, соответствующие другим изотопам германия, не обнаружены. Таким образом, установлено, что примеси хлоргермана, дигермана и тригермана обогащены изотопом ^{74}Ge и имеют состав: $^{74}\text{GeH}_3\text{Cl}$, $^{74}\text{Ge}_2\text{H}_6$ и $^{74}\text{Ge}_3\text{H}_8$.

Примесь, имеющую хроматографический пик 2, также не удалось идентифицировать по базе данных NIST. При газохроматографическом анализе германа с применением селективного пламенно-фотометрического детектора было установлено, что для этой примеси характерна параболическая зависимость сигнала от количества введенного вещества. Это указывало на присутствие в германе примеси серосодержащего вещества, которое было идентифицировано как сероуглерод. На рис. 5 приведены экспериментальный и библиотечный масс-спектры сероуглерода. Из рисунка видно, что в этих масс-спектрах относительные интенсивности пиков с $m/z = 76-78$, которые могут соответствовать ионам $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2^+$, $^{13}\text{C}^{32}\text{S}_2^+$, $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{33}\text{S}^+$, $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S}^+$, $^{13}\text{C}^{32}\text{S}^{33}\text{S}^+$ и $^{12}\text{C}^{33}\text{S}_2^+$ существенно отличаются. Кроме того, в экспериментальном масс-спектре присутствуют дублиты пиков с $m/z = 32, 34$ и $44, 46$, образованные ионами $^{32}\text{S}^+$, $^{34}\text{S}^+$ и $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^+$, $^{12}\text{C}^{34}\text{S}^+$. Пики, соответствующие ионам $^{33}\text{S}^+$ и $^{12}\text{C}^{33}\text{S}^+$, в экспериментальном масс-спектре зарегистрированы не были. Подобное различие масс-спектров можно объяснить тем, что в ходе ультрацентрифугирования германа произошло обогащение присутствующей в нем примеси сероуглерода его молекулярными изобарами $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S}$ (М.м. = 77.94 а.е.м.) к $^{74}\text{GeH}_4$ (М.м. = 77.92 а.е.м.). Таким образом, установлено, что данная примесь представляет собой сероуглерод, обогащенный изотопом ^{34}S и представля-

ющая собой смесь молекул $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S}^+$, $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2^+$ с соотношением 5.9 : 1.

Примеси с хроматографическими пиками 4 и 5 идентифицированы по базе данных NIST с коэффициентами подобия масс-спектров 87 и 90 % как 2-хлорпропан и бензол. Их масс-спектры приведены на рис. 6 и 7. Из рис. 6 видно, что в отличие от библиотечного, в экспериментальном масс-спектре 2-хлорпропана отсутствуют пики с $m/z = 65$ и 80 , которые характерны для хлорсодержащих дублитов ($63 : 65$ и $78 : 80$) ионов $^{12}\text{C}_2\text{H}_4^{35}\text{Cl}^+$, $^{12}\text{C}_2\text{H}_4^{37}\text{Cl}^+$ и $^{12}\text{C}_3\text{H}_7^{35}\text{Cl}^+$, $^{12}\text{C}_3\text{H}_7^{37}\text{Cl}^+$ в масс-спектре этого вещества природного изотопного состава. Это указывает на то, что в состав молекулы примеси входит только изотоп хлора ^{35}Cl . Следовательно, примесь 2-хлорпропана обогащена изотопом ^{35}Cl и имеет состав $^{12}\text{C}_3\text{H}_7^{35}\text{Cl}$. Причиной изменения изотопного состава примеси 2-хлорпропана служит то, что она является молекулярной изобарой $^{74}\text{GeH}_4$ (М.м. $^{12}\text{C}_3\text{H}_7^{35}\text{Cl} = 77.97$ а.е.м.) и концентрируется в процессе центрифужного обогащения германа.

Из рис. 7 видно, что в экспериментальном масс-спектре бензола отсутствует пик с $m/z = 79$, который образован его ионом, содержащим изотоп углерода ^{13}C . То есть примесь бензола обогащена

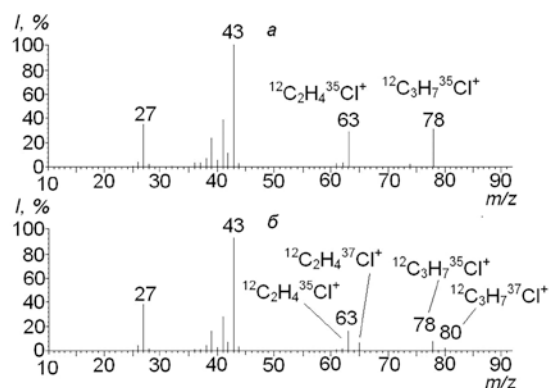


Рис. 6. Масс-спектр 2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ (а – экспериментальный, б – из базы данных NIST)

Fig. 6. Mass spectra of 2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ (a – experimental, b – from the NIST database)

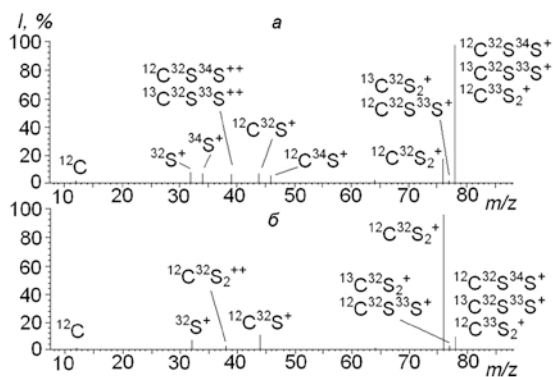


Рис. 5. Масс-спектр CS_2 (а – экспериментальный, б – из базы данных NIST)

Fig. 5. Mass spectra of CS_2 (a – experimental, b – from the NIST database)

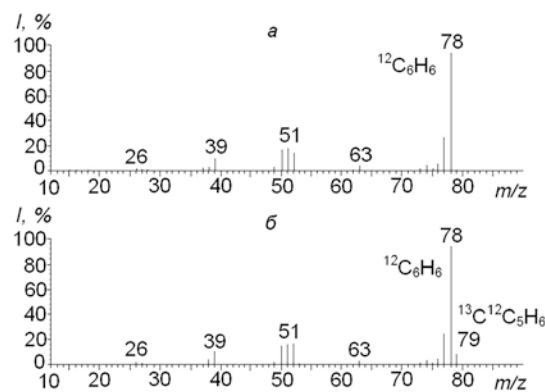


Рис. 7. Масс-спектр C_6H_6 (а – экспериментальный, б – из базы данных NIST)

Fig. 7. Mass spectra of C_6H_6 (a – experimental, b – from the NIST database)

Таблица 2

Подтверждение правильности анализа $^{74}\text{GeH}_4$ методом варьирования величины пробы ($P = 0.95$, $n_1 = n_2 = 5$)

Table 2

Confirmation of the correctness of the analysis for $^{74}\text{GeH}_4$ by varying the value of the sample method ($P = 0.95$, $n_1 = n_2 = 5$)

Примесь	$P = 1.0$ атм		$P = 0.5$ атм		$S_{\text{взв}},$ % об.	$ C_1 - C_2 ,$ % об.	$\varepsilon,$ % об.
	$\bar{C}_1,$ % об.	$S_1,$ % об.	$\bar{C}_2,$ % об.	$S_2,$ % об.			
N_2	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$0.2 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$0.2 \cdot 10^{-5}$	$0.2 \cdot 10^{-5}$	$0.1 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-6}$
C_6H_{14} 3-метилпентан	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$0.2 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$0.2 \cdot 10^{-4}$	$0.2 \cdot 10^{-4}$	$0.1 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$
C_6H_6	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$0.2 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$0.2 \cdot 10^{-5}$	$0.2 \cdot 10^{-5}$	$0.2 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-6}$
Ge_2H_6	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$0.2 \cdot 10^{-5}$	$0.9 \cdot 10^{-5}$	$0.2 \cdot 10^{-5}$	$0.2 \cdot 10^{-5}$	$0.1 \cdot 10^{-5}$	$0.3 \cdot 10^{-5}$
CS_2	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$9.0 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$2.7 \cdot 10^{-6}$

изотопом углерода ^{12}C , имеет состав $^{12}\text{C}_6\text{H}_6$ и молекулярную массу 78 а.е.м., и также накапливается в процессе центрифужного обогащения германа.

Всего в $^{74}\text{GeH}_4$ идентифицировано 17 примесных веществ. Сероуглерод и 2-хлорпропан идентифицированы в германе впервые. В табл. 1 приведено содержание примесей в некоторых образцах $^{74}\text{GeH}_4$. Видно, что в "исходном" германе на уровне высоких концентраций содержатся примеси азота, хлоргермана и толуола. Их концентрации составляют 10^{-3} – 10^{-4} об. %. Концентрации остальных находятся на уровне 10^{-5} об. % и ниже. В концентрате отмечается существенное содержание примесей, достигающего уровня 10^{-2} об. %. Во всех образцах присутствуют примеси азота, аргона, кислорода (концентрат), которые могут оставаться в качестве фоновых после промывки газовых трактов оборудования, и попадать в герман при его синтезе, обогащении, перегрузке и т.д., а также дигермана и тригермана, которые могут образовываться при термическом разложении германа. В очищенном ректификацией германе концентрации примесей, за исключением вышеприведенных, ниже пределов их обнаружения. Пределы обнаружения примесей составили $1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-8}$ об. % и находятся на уровне лучших известных из литературы [11, 12].

Правильность полученных результатов подтверждали методом варьирования величины пробы [23]. Результаты проверки правильности анализа ряда образцов на примере примесей N_2 , C_6H_6 , C_6H_{14} (3-метилпентан), Ge_2H_6 и CS_2 приведены в табл. 2. Видно, что изменение давления напуска германа в 2 раза не приводят к статистически значимой разнице в результатах определения, т.е. систематические погрешности определения примесей статистически незначимы по сравнению со случайными.

Заключение

Методом хромато-масс-спектрометрии в германе, обогащенном изотопом ^{74}Ge до 99.9355 %, идентифицированы примеси постоянных газов, диоксида углерода, пропана, гексана, 2-метилпентана, 3-метилпентана, 2-метилгексана, гептана, 3-метил-

гексана, бензола, толуола, хлоргермана, гомологов германа, сероуглерода, 2-хлорпропана. Примеси сероуглерода и 2-хлорпропана идентифицированы в германе впервые. Установлено, что примеси гомологов германа и хлоргермана обогащены изотопом ^{74}Ge . Показано, что при центрифужном обогащении германа происходит накопление молекулярных изобар к $^{74}\text{GeH}_4$: бензола ($^{12}\text{C}_6\text{H}_6$), 2-хлорпропана ($^{12}\text{C}_3\text{H}_7^{35}\text{Cl}$) и сероуглерода ($^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S}$).

Благодарности

Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований Российской академии наук на 2017-2019 годы, № темы 0095-2016-0004.

Acknowledgements

The work was done according to the Program of Fundamental Scientific Research of Governmental Academy of Sciences for 2017-2019, topic No. 0095-2016-0004.

Литература

1. High purity isotopically enriched ^{70}Ge and ^{74}Ge single crystals: Isotope separation, growth, and properties / K. Itoh [et al.] // J. Mater. Res. 1993. V. 8, № 6. P. 1341-1347.
2. Эпитаксиально выращенные моноизотопные слои Si, Ge и твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: получение и некоторые свойства / А.П. Деточенко [и др.] // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50, № 3. С. 350-353.
3. Получение высококачественного изотопно-обогащенного германия ^{76}Ge / А.В. Гусев [и др.] // Перспективные материалы. 2011. № 10. С. 17-20.
4. Изотопический эффект в теплопроводности монокристаллов германия / В.И. Ожогин [и др.] // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. 1996. Т. 63, вып. 6. С. 463-467.
5. Новые требования к обогащенным изотопам для экспериментов по изучению безнейтринного двойного β -распада (эксперимент Герда) / А.Н. Шубин [и др.] // Атомная энергия. 2006. Т. 101, № 2. С. 588-592.
6. О применении моногермана для разделения изотопов германия на газовых центрифугах / Д.Г. Арефьев [и др.]

др.] // Перспективные материалы. Специальный выпуск. 2010. Вып. 8. С. 19-24.

7. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю. Идентификация примесей в монокристалле высокой чистоты методом хромато-масс-спектрометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 7. С. 11-15.

8. Примесный состав изотопно-обогащенного монокристалла / М.Ф. Чурбанов [и др.] // Перспективные материалы. Специальный выпуск. 2010. Вып.8. С.105-108.

9. Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в германии высокой чистоты / В.А. Крылов [и др.] // Перспективные материалы. 2008. № 6. С. 227-229.

10. Глубокая очистка GeH_4 , обогащенного ^{76}Ge методом ректификации / С.А. Адамчик [и др.] // Неорганические материалы. 2011. Т. 47, № 7. С. 777-779.

11. Хромато-масс-спектрометрический анализ германия высокой чистоты / В.А. Крылов [и др.] // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 1. С.45-51.

12. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю. Состав молекулярных примесей в высокочистом германии // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 10. С. 1047-1053.

13. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю. Высокочувствительное хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в монокристалле высокой чистоты с применением адсорбционной капиллярной колонки с углеродным сорбентом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82, № 2. С. 23-27.

14. Изотопный анализ монокристаллов $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$ методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) / А.М. Потапов [и др.] // Журн. аналит. химии 2016. Т. 71, № 7. С. 698-706.

15. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. Л.: Химия, 1969. 676 с.

16. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в изотопно-обогащенном силане // Масс-спектрометрия. 2007. № 4. С. 125-130.

17. Агафонов И.Л., Девятых Г.Г. Масс-спектрометрический анализ газов и паров особой чистоты. М.: Наука, 1980. 336 с.

18. van der Kelen G.P. The mass spectra of mono- and digermene // Bulletin des sociétés chimiques Belgas. 1960. V. 69. P. 504-516.

19. Fitch W.L. Calculation of relative electron impact total ionization cross sections for organic molecules // Anal. Chem. 1983. V. 55. P. 832-835.

20. Mann J.B. Ionization cross sections of the elements calculated from mean-square radii of atomic orbitals // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 1646-1651.

21. Beran J.A., Kevan L. Molecular electron ionization cross sections at 70 eV // J. Phys. Chem. 1959. V. 73. P. 3866-3876.

22. Хроматомасс-спектрометрическое определение примесей в изотопно-обогащенном силане высокой чистоты / В.А. Крылов [и др.] // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 6, № 4. С. 225-233.

23. Основы аналитической химии. Изд. 2-е.: в 2 т. / под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2000. 351 с.

REFERENCES

1. Itoh K., Hansen W.L., Haller E.E., Farmer J.W., Ozhogin V.I., Rudnev A., Tikhomirov A. High purity isotopically enriched ^{70}Ge and ^{74}Ge single crystals: Isotope separation, growth, and properties. *J. Mater. Res.*, 1993, vol. 8, no. 6, pp. 1341-1347.

2. Detochenko A.P., Denisov S.A., Drozdov M.N. Mashin A.I., Gavva V.A., Bulanov A.D., Nezhdanov A.V., Ezhevskii A.A., Stepihova M.V., Chalkov V.Iu., Trushin V.N., Shengurov V.G., Abrosimov N.V., Riemann H. [Epitaxially grown monoisotopic layers of Si, Ge and solid solution $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: reception and some properties]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* [Physics and technique of semiconductor], 2016, vol. 50, no. 3, pp. 350-353 (in Russian).

3. Gusev A.V., Bulanov A.D., Filimonov S.V., Zyrianov S.M., Arefev D.G., Churbanov M.F., Andriushchenko I.A., Potapov A.M., Gavva V.A., Adamchik S.A. [Production high purity isotopically enriched germanium ^{76}Ge]. *Perspektivnye materialy* [Advanced materials], 2011, no. 10, pp. 17-20 (in Russian).

4. Ozhogin V.I., Iniushin A.V., Taldenkov A.N., Tikhomirov A.V., Popov G.E., Khaller Iu., Ito K. [Isotope effect in the thermal conductivity of germanium single crystals]. *Pis'ma v zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki* [Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters], 1996. vol. 63, no. 6, pp. 490-494 (in Russian).

5. Shubin A.N., Gilev A.N., Kononov D.B. Mis'kov A.A., Nikitina E.A., Skorynin G.M., Barabanov I.R., Bezrukov L.B., Denisov A.N., Sobolevskii N.M., Belogurov S.G., Kornoukhov V.N., Altman M., Caldwell A. [New requirements for enriched isotopes for experiments for the study of neutrinoless double- β - decay (Gerda experiment)]. *Atomnaya energiya* [Atomic energy], 2006, vol. 101, no. 2, pp. 588-592 (in Russian).

6. Arefev D.G., Vasin S.A., Dolgov S.G., Zyrianov S.M., Lutsik V.A., Skorynin G.M., Timofeev M.G., Sharin G.A., Filimonov S.V., Bulanov A.D., Churbanov M.F. [On the application monogermene for separating germanium isotopes in gas centrifuges]. *Perspektivnye materialy* [Advanced materials], 2010, 19-24 (in Russian).

7. Krylov V.A., Chernova O.Yu., Sozin A.Yu. [Identification of impurities in high purity monogermene by gas chromatography-mass spectrometry]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Materials diagnostics], 2012, no. 7, pp. 11-15 (in Russian).

8. Churbanov M.F., Krylov V.A., Chernova O.Iu., Sozin A.Iu., Bulanov A.D., Vorozhysov D.L. [The impurity composition of isotopically enriched monogermene]. *Perspektivnye materialy* [Advanced materials], 2010, Special issue 8, pp. 105-108 (in Russian).

9. Krylov V.A., Chernova O.Iu., Kireev S.M., Sozin A.Iu., Vorozhysov D.S. [Gas chromatography-mass spectrometric determination of impurities in high purity germane]. *Perspektivnye materialy* [Advanced materials], 2008, no. 6. pp. 227-229 (in Russian).

10. Adamchik S.A., Bulanov A.D., Sennikov P.G., Churbanov M.F., Sozin A.Iu., Chernova O.Iu., Kosheleva I.A., Troshin O.Iu. [Deep purification GeH_4 , enriched ^{76}Ge by rectification]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2011, vol. 47, no. 7, pp. 777-779. doi: 10.1134/S0020168511070016.

11. Krylov V.A., Chernova O.Iu., Sozin A.Iu., Zorin A.D. [Gas chromatography-mass spectrometry analysis of high purity germane]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2015, vol. 19, no. 1, pp. 45-51 (in Russian). doi: 10.15826/analitika.2015.19.1.010.

12. Krylov V.A., Chernova O.Yu., Sozin A.Yu. [The composition of the molecular impurities in high-purity germane]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2015, vol. 51, no. 10, pp. 1047-1053. doi: 10.7868/S0002337X15090110.

13. Krylov V.A., Chernova O.Yu., Sozin A.Yu. [Highly sensitive gas chromatography-mass spectrometric determination of impurities in high purity monogermene using adsorption capillary column with a carbon sorbent]. *Zavodskaya labora-*

- toriia. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2016, vol. 82, no. 2, pp. 23-27 (in Russian).
14. Potapov A.M., Kurganova A.E., Bulanov A.D., Troshin O.Iu., Zyrianov S.M. [Isotopic analysis of monogermanes $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$ and $^{76}\text{GeH}_4$ by method of mass spectrometry high resolution inductively coupled plasma (MS-ISP)]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2016, vol. 71, no 7. pp. 698-706 (in Russian).
15. Zhigach A.F., Stasinevich D.S. *Khimiia gidridov* [Chemistry of hydrides]. Leningrad, Chemistry Publ., 1969. 676 p. (in Russian).
16. Krylov V.A., Chernova O.Yu., Sozin A.Yu. [Gas chromatography-mass-spectrometric identification of impurities in isotopically enriched silane]. *Mass spektrometriia* [Mass Spectrometry], 2007, no. 4, pp. 125-130 (in Russian).
17. Agafonov I.L., Devyatykh G.G. *Mass-spektrometriceskii analiz gazov i parov osobo chistoty* [Mass spectrometric analysis of gases and high purity vapor]. Moscow, Nauka Publ., 1980. 336 p. (in Russian).
18. van der Kelen G.P. The mass spectra of mono- and digermane // *Bulleten des societes chimiques Belgas*, 1960. vol. 69, pp. 504-516.
19. Fitch W.L. Calculation of relative electron impact total ionization cross sections for organic molecules // *Anal. Chem.*, 1983, vol. 55, pp. 832-835.
20. Mann J.B. Ionization cross sections of the elements calculated from mean-square radii of atomic orbitals // *J. Chem. Phys.*, 1967, vol. 46, pp. 1646-1651.
21. Beran J.A., Kevan L. Molecular electron ionization cross sections at 70 eV // *J. Phys. Chem.*, 1959, vol. 73, pp. 3866-3876.
22. Krylov V.A., Sozin A.Yu., Zorin V.A., Berezkin V.G., Krylov A.V. [Chromatography-mass spectrometric determination of impurities in isotopically enriched high-purity silane]. *Mass-spektrometriia* [Mass Spectrometry], 2008, no. 4, pp. 225-233 (in Russian).
23. Zolotov Iu.A. *Osnovy analiticheskoi khimii* [Fundamentals of analytical chemistry]. Moscow, Vysshiaia shkola Publ., 2000. 351 p. (in Russian).